

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-177361

(43)Date of publication of application : 24.06.1992

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 02-304053

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1990

(72)Inventor : YASUNO MASAHIRO

SANO OICHI

KOBAYASHI MAKOTO

## (54) TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make it have an excellent cleaning characteristic as well as to form it into such one that is excellent in fixability, chargeability and environmental stability by sticking and/or attaching an inorganic or organic grain, having specific mean grain size, tightly to a spherical toner grain surface.

CONSTITUTION: An inorganic or organic grain, having a means grain size of 1/100-1/10 with the means grain size of a toner, is locally stuck and/or attached tightly to a spherical toner grain surface. Therefore proper irregularities are formed on the surface, so that even if the promotion of small grain size is planned to be done, good cleaning properties are securable, and in addition, a part being pressed onto a sensitizer surface by a cleaning blade is a surface of the spherical toner grain itself, whereby a possibility of contact by the grain is little in chance. With this constitution, improvement in the cleaning property is well promotable, and simultaneously control over such characteristics as largely depending on surface properties including chargeability, environmental stability, flowability, transferability, electric conductivity and so on becomes facilitated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-177361

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月24日

G 03 G

9/08

9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 7 1

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 静電潜像現像用トナー

⑮ 特 願 平2-304053

⑯ 出 願 平2(1990)11月13日

⑰ 発 明 者 安 野 政 裕 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内⑱ 発 明 者 佐 野 央 一 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内⑲ 発 明 者 小 林 誠 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内⑳ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪府中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

静電潜像現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

(1) 球形トナー粒子表面に、該トナーの平均粒径に対して $1/100 \sim 1/10$ の平均粒径を有する無機ないしは有機微粒子を局所的に付着および/または固着していることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は静電潜像現像用トナーに関するものである。詳しく述べると本発明は、電子写真、静電記録、および静電印刷における静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナーに関するものである。

## (従来の技術)

電子写真、静電記録、および静電印刷における静電潜像の現像は、感光体上に形成された静電潜像に対し、摩擦帯電されたトナーを静電的に吸着

させ可視化することにより行なわれている。このような静電潜像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・拡散して荷電を付与することが知られている。また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により荷電を付与することが知られている。

従来、乾式トナーは、一般にカーボンブラック等の顔料を熱可塑性樹脂中に混合溶解混練して一様な分散体にした後、適当な微粉碎装置によりトナーとして必要な粒径の粉末に粉碎する方法により製造されてきた。

しかしながら、近年、電子写真プロセスで用いられるトナーとして、画質から求められる小粒径化、粒度分布のシャープ化、製造コストの低減化等の理由から上記したような粉碎法に代り、懸濁重合法、懸濁造粒法に代表される湿式中での造粒法が注目されている。懸濁重合法は、例えば特公昭36-10231号、特公昭43-10799

号および特公昭51-14895号などに見られるように、重合性モノマー、重合開始剤および着色剤等を成分とする重合組成物を非溶媒系媒体中に懸濁し重合することで造粒を行なうものである。また懸濁造粒法は、合成樹脂に着色剤等を配合して溶融し、非溶媒系媒体中に懸濁して造粒を行なうものである。

このような湿式造粒法は、概して小粒径のトナー粒子を形成することが比較的容易であることから高画質化に充分対応することが可能であり、その収率も良好であり、また得られるトナー粒子は一般に球形なものであるために、流動性も良好なものとなる。

しかしながら、トナーの小粒径化が進むとこのような球形トナーの場合、クリーニング性の面から問題が生じてくるものであった。すなわち、現像・転写後に感光体表面に残存するトナー粒子をクリーニングブレードで除去する際、トナー粒子のころがり良好なために、クリーニングブレード先端との接触によってもトナー粒子が感光体表

面で回転し簡単には感光体表面から離れず、小粒径のためにそのまま勢いによってブレードと感光体表面との間をすり抜けてしまうことが生じるためである。

このような球状トナーにおけるクリーニング不良の問題を解決するために、トナー粒子表面に樹脂微粒子を大量に固着して被覆層を形成し、表面に凹凸を形成するといった方法が提唱されている。例えば特公昭59-38583号には、芯粒子の表面に乳化重合によって形成された微小粒子からなる被覆層を湿式で設けてなるトナーが、また特開昭62-226162号には、着色熱可塑性樹脂表面に湿式で微小樹脂粒子を付着させた後、加熱処理を施したトナーが示されている。

しかしながら、このようにトナー粒子表面に樹脂微粒子を大量に固着して被覆層を形成した場合、クリーニングブレード先端の圧接部において、感光体表面とトナー粒子表面に固着された樹脂微粒子との間に非常に大きな機械的ストレスが発生する。ここで、使用する微粒子が低融点で軟質なも

のであるとストレスによる発熱で感光体表面に融着を起し、いわゆるフィルミングという現象が発生する。一方、使用する微粒子が高融点で硬質なものであると、感光体、特に有機感光体等の表面高度の低い感光体の表面に傷をつけてしまうおそれがある。また、このように感光体表面への熱融着を生じない程度の熱物性を有する微粒子をトナー粒子表面に大量に付着させていた場合、定着器を通過する短時間の時間にこれらの微粒子が溶融しない虞れが大きく、このように溶融できない成分が多く含まれると、熱定着時に溶融したトナーの主成分である樹脂が、十分に転写材に浸透できず定着強度が低下する傾向にある。このような理由により、クリーニング不良防止の目的で使用できる微粒子は非常に限定されたものであり、トナーの種類、感光体の種類あるいは使用環境などによって大きな影響を受けるものである。

さらに、トナー粒子の表面状態は、このようなクリーニング性のみならず、帯電性、環境安定性、流動性、転写性、電気伝導性などの各種特性を規

定する上からも重要であり、このように樹脂微粒子によって全表面的に被覆した場合に、これらのすべての特性を該樹脂微粒子によって付与することは極めて困難であった。

また例えば特開昭62-240073号、特開平1-257853号などの多くの文献に見られるように、トナー粒子表面に無機ないし有機の各種微粒子を均一に分散させて付着ないし固着させることも、従来行なわれており、特に特開平1-257853号においてはこのような微粒子の付着によってクリーニング性を改良することが示されている。このように微粒子を均一に分散させて付着ないし固着させた場合、微粒子を全表面的に被覆した場合と比較して、トナーの表面状態に依存するその他の各種特性を制御することはある程度可能であると思われる。しかしながら、該トナーがクリーニングブレード先端の圧接部に位置した場合には、上記と同様に感光体表面と樹脂微粒子との間に非常に大きな機械的ストレスが発生し、フィルミングあるいは感光体損傷の問題が生じる

ものであった。

(発明が解決しようとする課題)

従って、本発明は上記したような問題点を解決してなる静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はまた、球状トナーのクリーニング性の問題を改善してなる静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はさらにまた、優れたクリーニング特性を有すると共に、装置の耐久性に対する悪影響も少なく、さらに定着性、帯電性、環境安定性、流動性、転写性、電気伝導性などの特性も良好な静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

(発明が解決しようとする課題)

上記諸目的は、球形トナー粒子表面に、該トナーの平均粒径に対して $1/100 \sim 1/10$ の平均粒径を有する無機ないしは有機微粒子を局所的に付着および/または固着していることを特徴とする静電潜像現像用トナーにより達成される。

(作用)

合があるが、この際、前記したようにトナー表面における凹凸の「うねり」が大きいことと、微粒子の局在的存在部によって形成される凸部はトナー粒子の回転を阻害するために機能し、感光体表面に圧接されるトナーはおもに球状トナー自体の表面で感光体表面に接触し、微粒子によって接触することは少ないために、微粒子への応力の集中はなく、微粒子の感光体への融着あるいは微粒子による感光体への傷発生といった問題の発生する可能性も低下し、装置の耐久性に対する悪影響もなくなる。またトナーの定着性に関しても、このようにクリーニング性向上のために添加される微粒子を局所的に配することによって最小限量にとどめるため、感光体表面への熱融着を生じない程度の熱物性を有する微粒子を用いたとしても、該微粒子によってトナーの定着強度の低下する虞れは少ない。さらにこのようにクリーニング性向上のために添加される微粒子は局所的に配されるのみであるために、帯電性、環境安定性、流動性、転写性、電気伝導性などの表面性状に大きく依存

球形トナーを用いた場合におけるクリーニング不良の主たる原因は、前記したように現像・転写後に感光体表面に残存するトナー粒子をクリーニングブレードで除去する際、球形トナー粒子はころがりが良好なために、クリーニングブレード先端との接触によってもトナー粒子が感光体表面で回転し簡単には感光体表面から離れず、そのまま勢いによってブレードと感光体表面との間をすり抜けてしまうことによって生じる。本発明者らは、この点に着目し、球形トナー粒子の表面に局所的に微粒子を固着および/または付着させたものである。すなわち、このように球形トナー粒子表面に局所的に微粒子を固着および/または付着させた場合、球形トナー粒子表面に均一に固着および/または付着させた場合と比較してトナー表面における凹凸の「うねり」が大きなものとなるため、より転がりにくいものとなりクリーニング性が向上するものである。さらに、このように表面の凹凸によってトナー粒子の回転が阻止されるとブレードによりトナーが感光体表面に押付けられる場

する特性の制御も容易である。

以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

本発明の静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子本体（以下、芯粒子と呼称する。）は、球状のものであり、少なくとも着色剤および合成樹脂を含有してなるものであるが、必要に応じて、荷電制御剤、オフセット防止剤などのその他のトナー特性改良剤を有することが可能である。また最終的に磁性トナーを得ようとする場合には、磁性粉を添加することも可能である。

また、この芯粒子の製法としては、球形となされるものであれば特に限定されるものではなく、従来公知の各種の方法によって製造され得、例えば、懸濁重合法や乳化重合法などの重合過程を含む湿式造粒法、懸濁法、スプレードライ法などの重合過程を伴わない湿式造粒法、さらには粉碎法によって得られた粒子を球形化処理するなどの方法も用いられ得る。

より具体的に述べると、懸濁重合法による場合

は、後述するような結着剤としての樹脂成分を形成し得る重合性モノマー、重合開始剤ならびに着色剤およびその他の添加剤を成分とする重合組成物を非溶媒系媒体中に懸濁し重合することで造粒を行なう。

また乳化重合法による場合は、一般的な乳化重合によっては、粒径分布は良好であるが極めて微小な粒子しか得られないために、シード重合法として知られる方法を用いることが好ましい。すなわち、重合性モノマーの一部と重合開始剤を水系媒体あるいは乳化剤を添加してなる水系媒体中に添加して撹拌乳化し、その後重合性モノマー残部を徐々に滴下して微小な粒子を得、この粒子を種として着色剤およびその他の添加剤を含む重合性モノマー液滴中で重合を行なうものである。

この他、重合過程を含む湿式造粒法としては、ソープフリー乳化重合法、マイクロカプセル法（界面重合法、*in-situ*重合法等）、非水分散重合法などが知られている。

また懸濁法による場合は、後述するような結着

剤としての樹脂成分に着色剤およびその他の添加剤を配合して溶融し、これを非溶媒系媒体中に懸濁して造粒を行なう。

スプレードライ法による場合においては、合成樹脂成分を着色剤などとともに溶剤に溶解した後噴霧乾燥して造粒を行なう。

さらに、粉砕法によって得られたものを球形化処理する場合は、熱可塑性樹脂に着色剤などを混合・混練した後、粉砕・分級し、このようにして得られた粒子を加熱処理などを行なうことにより球形化するものである。

しかしながら、本発明の静電潜像現像用トナーにおいて用いられる芯粒子の製法としては、もちろん上記に例示したものに何ら限定されるものではない。

本発明の静電潜像現像用トナーにおいて、芯粒子を構成する合成樹脂としては、通常トナーにおいて結着剤として汎用されているものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、オレフィン系

樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリエーテル、ポリスルホンなどのような熱可塑性樹脂、あるいはエポキシ樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂などのような熱硬化性樹脂並びにこれらの共重合体およびポリマーブレンドなどが用いられる。なお、本発明において用いられる結着樹脂としては、例えば熱可塑性樹脂におけるように完全なポリマーの状態にあるもののみならず、熱硬化性樹脂におけるようにオリゴマーないしはプレポリマーの状態のものも含むものであり、さらにポリマーに一部プレポリマー、架橋剤などを含んだものなども含まれるものである。

なお、高速システムに使用されるトナーにおいては、トナーの転写紙等への短時間での定着性、定着ローラーからの分離性を向上させる必要があるため、このような高速システムに使用されるトナーを得ようとする場合には、結着樹脂として、スチレン系モノマー、（メタ）アクリル系モノマー、（メタ）アクリレート系モノマーから合成されるホモポリマーあるいはコポリマー、またはポ

リエステル系樹脂を使用することが望ましく、その分子量としては、数平均分子量（ $M_n$ ）と、重量平均分子量（ $M_w$ ）と、 $Z$ 平均分子量（ $M_z$ ）との関係が、 $1,000 \leq 7,000$ 、 $40 \leq M_w/M_n \leq 70$ 、 $200 \leq M_z/M_n \leq 500$ であり、数平均分子量（ $M_n$ ）としてはさらに $2,000 \leq M_n \leq 7,000$ であるものを使用することが望ましい。またオイルレス定着用トナーとして用いる場合には、ガラス転移温度が $55 \sim 80^\circ\text{C}$ 、軟化点が $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で、さらに $5 \sim 20$ 重量%のゲル化成分が含まれているものが望ましい。

また、OHP用あるいはフルカラー用として用いる透光性カラートナーを得ようとする場合には、結着樹脂として、耐塩化ビニル性、透光性カラートナーとしての透光性、OHPシートとの密着性の観点からポリエステル系樹脂を使用することが望ましく、さらにこの場合、ガラス転移温度が $55 \sim 70^\circ\text{C}$ 、軟化点が $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、その分子量として数平均分子量（ $M_n$ ）が $2,000 \sim 15,000$ 、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が3以下の線状ポリエ

ステルであることが望ましい。さらに透光性カラーナーを得ようとする場合の結着樹脂としては、線状ポリエステル樹脂(A)にジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル(C)も好適に用いられる。ここでいう線状ウレタン変性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールよりなり、数平均分子量が2,000～15,000で、酸化が5以下の実質的に末端基が水酸基よりなる線状ポリエステル樹脂1モル当り、0.3～0.95モルのジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂で、かつ当該樹脂(C)のガラス転移温度が40～80℃で、酸化が5以下であるものを主成分とするものである。さらに、線状ポリエステルにアクリル系、アミノアクリル系モノマー等をグラフト、ブロック重合等の方法により共重合して変性したポリマーで、上記と同様のガラス転移温度、軟化点、分子量特性を有するものも好適に用いられる。

ここで、本発明において用いられる結着樹脂を

リル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニ

構成するモノマーとして具体的には以下に挙げるようなものがある。すなわちビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。他のビニル系モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、などのエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アク

ルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、ビニルナフタリン類を挙げることができる。なお、結着樹脂はこれらのビニル系モノマーを単独で用いた単独重合体であっても、あるいは複数組合せた共重合体であってもよい。

ポリエステル系樹脂を得るモノマーとして、ポリオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール

ルA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等が挙げられ、また多塩基酸成分としてはマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、セバシン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチルカルボキシプロパン、テトラ(メチルカルボキシ)メタンなどの飽和カルボン酸類等が挙げられ、あるいはこれらの酸無水物や低級アルコールとのエステルなども用いられ得、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ジメチルテレフタレートなどを挙げることが

ことができ、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

尿素樹脂を得るモノマーとしては、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げることができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノブタンなどを挙げることができる。

またエポキシ樹脂を得るモノマーとしては、アミン類としては、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノブタン、モノエタノールアミンなどを挙げることができ、ジエポキシ類としては、ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテ

ルA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等が挙げられ、また多塩基酸成分としてはマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、セバシン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチルカルボキシプロパン、テトラ(メチルカルボキシ)メタンなどの飽和カルボン酸類等が挙げられ、あるいはこれらの酸無水物や低級アルコールとのエステルなども用いられ得、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ジメチルテレフタレートなどを挙げることが

できる。なお、本発明に用いられるポリエステル系樹脂は、上記したようなポリオール成分と多塩基酸成分とをそれぞれ1種ずつ組合せて重合したものに限られず、それぞれ複数種ずつ用いて重合したものであってもよく、特に多塩基酸成分としては不飽和カルボン酸と飽和カルボン酸、あるいはポリカルボン酸とポリカルボン酸無水物を組合せることが多く行なわれる。

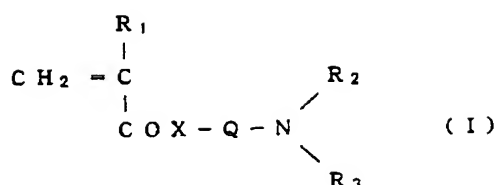
またアミド樹脂を得るモノマーとしては、カプロラクタム、さらに二塩基性酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸などを挙げることができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノブタンなどを挙げることができる。

ウレタン樹脂を得るモノマーとしては、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げ

ルなどを挙げることができる。

さらにまた、上記したようなトナー粒子中に含まれる結着樹脂として、以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分の重合体、上記したようなモノマーと以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分との共重合体、あるいはまた上記したようなモノマーを重合させてなる重合体と以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分の重合体とのポリマーブレンドを用いることも可能である。このように極性基を導入してなる合成樹脂を用いると、この合成樹脂自体が帯電制御の働きをするために、トナー粒子中に含まれるあるいはトナー粒子表面に付着される後述するような荷電制御剤はより少ない量で所望の帯電性を付与することが可能となる。

含窒素極性官能基は正荷電制御に有効であり、含窒素極性官能基を有するモノマーとしては、下記一般式(I)



(式中、 $R_1$  は水素またはメチル基、 $R_2$  および  $R_3$  は水素または炭素数1～20のアルキル基、 $X$  は酸素原子または窒素原子、 $Q$  はアルキレン基またはアリレン基である。) で表わされるアミノ(メタ)アクリル系モノマーがある。

このアミノ(メタ)アクリル系モノマーとして、具体的にそのいくつかを例示すると、例えば、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、 $p$ - $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 $p$ - $N$ -ラ

ウリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 $p$ - $N$ -ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 $p$ - $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

弗素原子は負荷電制御に有効であり、弗素含有モノマーとしては特に制限はないが、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロアミルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく例示される。このほかトリフルオロクロロエチレン、弗化ビニリデン、三弗化エチレン、四弗化エチレン、トロフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンなどの使用が可能である。

また本発明の節電潜像現像用トナー中に含有される着色剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下に示すような、有機ないし無機の種類、各色の顔料、染料が使用可能である。

すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラソロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、

インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラソロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロ



ム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、通常上記結着樹脂100重量部に対して、1～20重量部、より好ましくは2～10重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

あるいはまた、本発明の静電潜像現像用トナー

R)などがある。

赤色系顔料としては、C. I. 12055 (スターリンI)、C. I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C. I. 12175 (リゾールファストオレンジ3GL)、C. I. 12305 (パーマネントオレンジGTR)、C. I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C. I. 21165 (バルカンファストオレンジGG)、C. I. 21110 (ベンジジンオレンジG)、C. I. 12120 (パーマネントレッド4R)、C. I. 1270 (バラレッド)、C. I. 12085 (ファイヤーレッド)、C. I. 12315 (ブリリアントファストスカレット)、C. I. 12310 (パーマネントレッドF2R)、C. I. 12335 (パーマネントレッドF4R)、C. I. 12440 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12460 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12420 (パーマネントレッドF4RH)、C. I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C. I. 12490 (バ

が透光性カラートナーである態様においては、トナー中に含有される着色剤としては、以下に示すような、各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

黄色顔料としては、C. I. 10316 (ナフトールイエローS)、C. I. 11710 (ハンザイエロー10G)、C. I. 11660 (ハンザイエロー5G)、C. I. 11670 (ハンザイエロー3G)、C. I. 11680 (ハンザイエローG)、C. I. 11730 (ハンザイエローGR)、C. I. 11735 (ハンザイエローA)、C. I. 11740 (ハンザイエローRN)、C. I. 12710 (ハンザイエローR)、C. I. 12720 (ピグメントイエローL)、C. I. 21090 (ベンジジンイエロー)、C. I. 121095 (ベンジジンイエローG)、C. I. 21100 (ベンジジンイエローGR)、C. I. 20040 (パーマネントイエローNCG)、C. I. 21220 (バルカンファストイエロー5)、C. I. 21135 (バルカンファストイエロー

ーマネントカーミンFB)、C. I. 15850 (ブリリアントカーミン6B)などがある。

また青色顔料としては、C. I. 74100 (無金属フタロシアニンブルー)、C. I. 74160 (フタロシアニンブルー)、C. I. 74180 (ファーストスカイブルー)などがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、通常上記結着樹脂100重量部に対して、1～10重量部、より好ましくは2～5重量部使用することが望ましい。すなわち、10重量部より多いとトナーの定着性および透光性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

またトナーを調製する場合において添加される磁性体としては、マグネタイト、ヤーヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。

トナーの定着性向上のために用いられるオフセット防止剤として、具体的には、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あ

るいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスが好適に用いられる。

荷電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得るものであれば、特に限定されず有機あるいは無機の各種のものが用いられ得る。

正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンペースEX（オリエント化学工業㈱製）、第4級アンモニウム塩P-51（オリエント化学工業㈱製）、ニグロシン ポントロンN-01（オリエント化学工業㈱製）、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：Color Index 26150）、フェットシュバルツHBN（C. I. NO.26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製）、ザボンシュバルツX（ファルベルケ・ヘキスト社製）、さらにアルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電制御剤としては、例えば、オイルブラック（Color Index 26150）、オイルブラックBY

（オリエント化学工業㈱製）、ポントロンS-22（オリエント化学工業㈱製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業㈱製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土谷化学工業㈱製）、ポントロンS-34（オリエント化学工業㈱製）、ニグロシンSO（オリエント化学工業㈱製）、セレスシュバルツ（R）G（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製）、クロモーゲンシュバルツETOO（C. I. NO.14645）、アゾオイルブラック（R）（ナショナル・アニリン社製）などが挙げられる。

また本発明の静電潜像現像用トナーにおいて、上記したような構成の芯粒子表面にクリーニング性向上のために固着および／または付着される微粒子としても、特に限定されず、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイアモ

ンドカーボンランダム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、シリカ等の各種酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト、さらにはコバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、鉛、マグネシウム、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の各種金属ないしこれらに合金などの各種無機微粒子、あるいは、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒したステレン系、（メタ）アクリル系、オレフィン系、含フッ素系、含窒素（メタ）アクリル系、エポキシ、シリコン、

ベンゾグアナミン、メラミン等およびこれらの共重合体等各種有機微粒子が単独であるいは組合せて用いられ得るが、このうち特に、シリカ、含フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ステレンー（メタ）アクリル系樹脂などが好ましい。

また、このようなクリーニング特性向上のために添加される有機ないし無機微粒子の大きさとしては、その平均粒径がトナー平均粒径の1/100～1/10程度であることが望まれる。すなわち、このような微粒子の平均粒径がトナー平均粒径の1/100未満であると、トナー芯粒子表面に固着および／または付着させても、表面に十分な高さの凹凸が形成されず、クリーニング性の向上が望めないためであり、一方、微粒子の平均粒径がトナー平均粒径の1/10を越えるものであれば、トナー芯粒子表面に付着および／または固着させた場合に、球状トナーの流動性を大きく阻害してしまう虞れが高いためであり、さらに、このような平均粒径の比較的大きな微粒子を用いると、トナー1粒子当りに固着する微粒子の個数が

少なく、その固着する個数がわずかに変るのみで、該微粒子を構成する有機ないし無機物質のトナー粒子間における付着および／または固着重量に大きなバラツキが生じ、これによってトナーの表面特性に幅が生じてしまう虞れがあるためである。

しかして、本発明の静電潜像現像用トナーにおいては、芯粒子に対してクリーニング性向上のために外部添加されるこのような有機ないし無機微粒子は、芯粒子表面に局部的に配される。

このように局部的に配することによって、前記したように少量の添加量で表面に有効な凹凸を形成してクリーニングブレード接触時におけるトナー粒子のころがりを実際に阻止でき、さらにクリーニングブレードでの圧接において、これらの添加微粒子に応力が集中することなくなり、微粒子が発熱熔融して感光体表面に融着したり、あるいは感光体に傷を付けるといったことが防止される。

また、芯粒子表面にクリーニング性向上のために固着および／または付着されるこれらの微粒子

子の添加量が10重量部を超えるものであると、休憩トナーの形状およびそれに基づく特性を損なう虞れが大きく、一方、微粒子の添加量が0.5重量部未満であると芯粒子表面に局部的に配してもトナーのころがりを実際に阻止してクリーニング性向上に寄与する充分な凹凸を形成できない虞れが高いためである。

また本発明の静電潜像現像用トナーは、このようにその芯粒子表面にクリーニング性向上のために有機または無機の微粒子を局部的に配してなるものであるが、さらにその流動性の向上のため、従来のトナーにおいて後処理を施すと同様にして、流動化剤をトナー粒子表面に外部添加して芯粒子表面に付着ないし固着させることも可能である。このような流動化剤は、芯粒子表面に均一に添加されることが望まれる。なお、流動化剤としては、非磁性のものであれば特に限定されるものではなく、例えばシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウム等の各種の有機ないし無機微粒子が単独または組合せて使用され得るが、

は微小なものであるが、このように局部的に存在させているために、攪拌時に加わる応力も各微粒子に集中して加わることがないため、長期の攪拌によってもこれらの微粒子がトナー粒子中に埋込まれてしまうということもなく、例えば該微粒子を分散して配した場合におけるごとく微粒子がトナー粒子中に埋込まれて有効に機能する微粒子が減少してしまうというようなことも生じ難く、長期にわたって安定した機能が発揮され得る。

なお、このような微粒子の局部的分布状態としては、特に、流動化剤の芯粒子表面における固着密度(D)が平均のDに対して50%以下である領域が芯粒子表面全体の20%以上存在する、より好ましくは平均のDに対して30%以下である領域が芯粒子表面全体の30%以上存在するという条件が見たされることが望ましい。

さらに、この有機または無機微粒子の添加量は、芯粒子100重量部に対して0.5~10重量部、より好ましくは1~5重量部であることが望まれる。すなわち、芯粒子100重量部に対して微粒

その粒径としては、前記したクリーニング性向上のために添加される微粒子よりも小粒径のものとされ、具体的には0.001~0.1 $\mu$ m、より好ましくは0.005~0.08 $\mu$ m程度とされる。またこのような流動化剤の添加量は、トナー粒子100重量部に対して0.01~3.0重量部、より好ましくは0.05~1.0重量部程度とされる。

本発明の静電潜像現像用トナーは、クリーニング性向上のための微粒子を上記のように芯粒子表面に局部的に固着および／または付着してなるものであるが、このように微粒子を芯粒子に局部的に固着および／または付着させるには、例えば、ディスパーコート(日清エンジニアリング社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)等の湿式コーティング法を応用した装置を用い、高速気流によって分散されながら搬送されてくる粉体を、液状媒体が流下している壁面に衝突させて該液状媒体に粒子を接触させる液浸法を応用することによって行ない得る。すなわち、該液状媒体中にク

リーニング性向上のための微粒子を溶解ないし分散させ、液状媒体の流量を少なくして、上記処理によって粉体（芯粒子）表面の一部分を濡らし、その後この液状媒体を乾燥除去することによって、該部位に向および／または有機微粒子を付着残留させるものである。

あるいはまた、前記したようにして得られた芯粒子同志を完全に溶解ないし溶解させてしまうことなくある程度個々の形状を維持した状態で適度な大きさに凝集させ、このようにして得られた凝集物に対して、トナー粒子表面に各種添加剤微粒子を付着および／または固着させる場合に従来用いられている表面改質装置、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、コスモシステム（川崎重工業社製）などの高速気流中衝撃法を応用した装置、例えば、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）などの乾式メカノケミカル法を応用した装置、例えば、サフュージシステム（日本ニューマチック工業社製）など

#### （実施例）

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 実施例1 トナーAの製造

成 分	重量部
スチレン	100
n-ブチルメタクリレート	35
メタクリル酸	5
2,2-アゾビスー（2,4-ジメチルバレロニトリル）	0.5
低分子量ポリプロピレン （三洋化成工業社製：ビスコール605P）	3
カーボンブラック （三菱化成工業社製：MA#8）	8
クロム錯塩系染料 （保土ヶ谷化学工業社製： アイゼンスピロブラックTRH）	3

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。この重合組成物を濃度3v/v%アラビアゴム水溶液中で、攪拌機TKオート

の熱気流中改質法を応用した装置あるいは上記のごとき湿式コーティング法を応用した装置等を用いて、クリーニング性向上のための微粒子をその表面に局在的に固着および／または付着させる。

しかしながら、本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法としては、もちろんこのような方法に何ら限定されるものではなく、上記のごときクリーニング性向上のための微粒子を局在的に固着および／または付着させたトナー粒子を得ることができるものであればいかなる方法であってもよい。

ホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら、温度60℃で6時間重合反応させた。重合反応終了後、イオン交換水で洗浄を行なった後、乾燥、風力分級し、平均粒径8μmのトナーを得た。さらに樹脂微粒子（フッ化エチレンプロピレン樹脂微粒子 平均粒径0.2μm：三井・デュボンフロロケミカル社製）をエタノール／水混液（容量比8：2）中で充分分散させ、該樹脂微粒子がトナー100重量部に対し、2.0重量部の割合で表面処理されるように湿式表面改質装置 ディスパーコート（日清エンジニアリング社製）を用いて液浸法によりトナー表面に局在化して固着するよう処理を行なった。さらに、ここで得られた粒子100重量部に対し、疎水性シリカ（R-974 平均粒径17mμ：日本エアロジル工業社製）0.3重量部を配合し、これをヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で1分間混合攪拌してトナーの後処理を行ない、平均粒径8μmのトナーAを得た。

**実施例2 トナーBの製造**

ポリエステル樹脂 (NE-1110: 花王社製) 100gを塩化メチレン/トルエン (容量比8/2) の混合溶剤400gに溶解し、カーボンブラック (MA#8: 三菱化成工業社製) 8gおよびクロム錯塩型染料 (アイゼンスピロブラックTRH: 保上ケ谷化学工業社製) 5gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤としてメチルセルロース (メトセルK35LV: ダウケミカル社製) 4v/v%溶液60g、ジオクチルスルホサクシネートソーダ (ニッコールOT75: 日光ケミカル社製) 1v/v%溶液5g、およびヘキサメタリン酸ソーダ (和光純薬社製) 0.5gをイオン交換水1000gに溶解した水溶液中に、上記均一分散液を懸濁させた。なおこの際、TKオートホモミキサー (特殊機化工業社製) を用い回転数を調整して、上記均一分散液が平均3~10 $\mu$ mの液滴を形成するようにした。懸濁造粒終了後、イオン交換水で洗浄を行なった後、乾燥、風力分級し、

エント化学工業社製) 5gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤としてメチルセルロース (メトセルK35LV: ダウケミカル社製) 4v/v%溶液60g、ジオクチルスルホサクシネートソーダ (ニッコールOT75: 日光ケミカル社製) 1v/v%溶液5g、およびヘキサメタリン酸ソーダ (和光純薬社製) 0.5gをイオン交換水1000gに溶解した水溶液中に、上記均一分散液を懸濁させた。なおこの際、TKオートホモミキサー (特殊機化工業社製) を用い回転数を調整して、上記均一分散液が平均3~10 $\mu$ mの液滴を形成するようにした。造粒終了後、液温を50℃に保ち、塩化メチレン/トルエン (容量比8:2) 混合溶剤を除去し、その後イオン交換水で洗浄を行ない、さらにその後乾燥、風力分級し、平均粒径6 $\mu$ mのトナーを得た。次いで樹脂微粒子 (P-2000 平均粒径0.4 $\mu$ m: 日本ペイント社製) をエタノール/水混液 (容量比1:9) に充分分散させ、該樹脂微粒子がトナー100重量部

平均粒径8 $\mu$ mのトナーを得た。さらに無機微粒子 (シリカ球状微粒子 シーホスターKEP-30 平均粒径0.3 $\mu$ m: 日本触媒化学工業社製) をエタノール/水混液 (容量比8:2) に充分分散させ、該球状シリカ微粒子がトナー100重量部に対し、1.0重量部の割合で表面処理されるように湿式表面改質装置 ディスパーコート (日清エンジニアリング社製) を用いて液浸法によりトナー表面に局在化して固着するよう処理を行なった。さらに、ここで得られた粒子100重量部に対し、樹脂微粒子 (N-300 平均粒径80 $\mu$ m: 日本ペイント社製) 0.5重量部を配合し、これをヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で1分間混合攪拌してトナーの後処理を行ない、平均粒径8 $\mu$ mのトナーBを得た。

**実施例3 トナーCの製造**

ポリエステル樹脂 (NE-382: 花王社製) 100gを塩化メチレン/トルエン (容量比8/2) の混合溶剤400gに溶解し、フクロシアニン顔料5gおよび亜鉛金属錯体 (E-84: オリ

に対し、1.0重量部の割合で表面処理されるように湿式表面改質装置 ディスパーコート (日清エンジニアリング社製) を用いて液浸法によりトナー表面に局在化して固着するよう処理を行なった。さらに、ここで得られた粒子100重量部に対し、疎水性シリカ (R-974 平均粒径17 $\mu$ m: 日本エアロジル工業社製) 0.2重量部を配合し、これをヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で1分間混合攪拌してトナーの後処理を行ない、平均粒径6 $\mu$ mのトナーCを得た。

**比較例1 トナーDの製造**

実施例1において、トナー表面にディスパーコート (日清エンジニアリング社製) により樹脂微粒子を添加処理しない以外は同様の組成、方法で平均粒径8 $\mu$ mのトナーDを得た。

**比較例2 トナーEの製造**

実施例2において、トナー表面にディスパーコート (日清エンジニアリング社製) により球状シリカ微粒子を添加処理しない以外は同様の方法で

平均粒径 $8\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。この後、ここで得られた粒子100重量部に対し、無機微粒子（シリカ球状微粒子 シーホスターKEP-30 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ：日本触媒化学工業社製）1.0重量部を配合し、これをヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で1分間混合攪拌処理し、さらに得られた粒子100重量部に対し樹脂微粒子（N-300 平均粒径 $80\text{nm}$ ：日本ペイント社製）0.5重量部を配合し、これをヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で1分間混合攪拌してトナーの後処理を行ない、平均粒径 $8\mu\text{m}$ のトナーEを得た。

#### 比較例3 トナーFの製造

実施例3においてトナー粒子表面に樹脂微粒子をディスパーコート（日清エンジニアリング社製）を用いて表面処理する際、液浸法ではなく、エタノール-水混合溶液中で充分トナー粒子と樹脂微粒子が均一になるように混合攪拌した後、スラリー法を用いて表面処理を行なう以外は、同様の組成、方法により平均粒径 $6\mu\text{m}$ のトナーFを得た。

ーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した後、分級機を用いて分級し、平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のキャリアを得た。

#### 諸特性に対する評価の方法

上記のごとく得られた実施例1～3および比較例1～4のトナーA～Gに対して以下に述べるようにして諸特性の評価を行なった。

#### 粒径測定

##### (1) トナー粒径

上記したトナー粒径は、レーザー散乱式粒度分布測定装置 S A L D - 1 1 0 0（島津製作所社製）を用いて測定し、その平均粒径を求めたものである。

##### (2) キャリア粒径

上記したキャリア粒径は、マイクロトラックモデル 7995-10 S R A（日機装社製）を用いて測定し、その平均粒径を求めたものである。微粒子（クリーニング性向上用微粒子）の付着／固着状態

走査型電子顕微鏡を用いて、画像解析装置にク

#### 比較例4 トナーGの製造

比較例3において、樹脂微粒子の添加量をトナー100重量部に対して20重量部とする以外は、同様の塑性、方法により平均粒径 $6\mu\text{m}$ のトナーGを得た。

#### キャリアの製造

上記実施例および比較例で得られたトナーを後述する評価に供するため、以下のごとくバインダー型キャリアを製造した。

成 分	重量部
ポリエステル樹脂 (NE-1110:花王社製)	100
無機磁性粉 (EPT-1000:戸田工業社製)	500
カーボンブラック (MA*8:三菱化成工業社製)	2

上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉碎し、次いでシリンダ部 $180^\circ\text{C}$ 、シリンダヘッド部 $170^\circ\text{C}$ に設定した押し出し混練機を用いて、溶融混練した。混練物を放置冷却後、フェザ

リーニング性向上用微粒子固着後（ただし後処理を行なう前）のトナー粒子の表面像を人力し、各トナー粒子の表面に固着している微粒子の分布状態を次のようにして測定する。

- ①取り込まれた粒子表面像において、クリーニング性向上用微粒子の占める面積率を測定する。
- ②50ヶの粒子に対し、①の操作を行ない、平均値を算出する。この値を平均付着密度とする。
- ③取り込まれた粒子表面像を、トナーの平均粒径の $1/20$ 四方の方形領域に分割し、各領域内に存在する微粒子の面積率を測定する。
- ④上記③で測定された面積率が平均付着密度に対して50%以下である領域を選び出し、全量域に占める割合を算出する。
- ⑤50ヶの粒子に対し④の操作を行ない、平均値を算出する。この値を微粒子疎密度面積率とする。

このような測定方法によって実施例および比較例において得られたトナーの微粒子疎密度面積率を第1表に示す。

## 帯電量 (Q/M) の測定

上記実施例および比較例で得られた各トナー2gと上記したキャリア28gとを50ccのポリ瓶に入れ回転架台にのせて1200rpmで1時間攪拌後の帯電量を測定し初期帯電量とした。

得られた結果を第1表に示す。

## クリーニング性の評価

上記実施例および比較例で得られた各トナーと上記キャリアとをトナー／キャリア＝5／95の割合で混合し、2成分系現像剤を調製した。この現像剤を用い、EP-5702（ミノルタカメラ社製）において、耐刷テストによるクリーニング性の評価を行なった。耐刷テストはB/W比15%のチャートを用い10万枚の耐刷を行なうものであり、目視にて画像上および感光体上のクリーニング不良のトナーを観察した。画像上にクリーニングブレードからのトナーすり抜けによる帯状ノイズが表れる、またはブレード通過後の感光体表面にトナーが目視により確認できる場合が不適として×と、それ以外の場合は○として評価され

た。得られた結果を第1表に示す。

## 定着性の評価

上記実施例および比較例において得られたトナーに対して以下のように高速定着性を評価した。ポリテトラフルオロエチレンをコートした直径40mmの定着ローラーとその下にLTV (Low Temperature Vulcanization) シリコンゴムローラーを圧力80kgをかけて圧接した定着器を45cm/secの速度で回転させ、トナーを175℃で定着した時のI.D. 1、2の定着強度を求めた。I.D. とは、画像濃度をサクラ反射濃度計で測定した値である。定着強度は、コピーした画像を砂消しゴムの上に1kgの荷重をのせた特製の装置でこすってトナー画像を消すことによって測定し、砂消しゴムでこする前後の反射濃度の比を百分率で表した。I.D. 1、2で80%以上の定着強度を有することが望ましい。得られた結果を第1表に示す。

第1表

	トナー	微粒子疎密度面積率(%)	初期帯電量(μC/g)	クリーニング性			定着強度(%)
				初期	1000枚	10000枚	
実施例1	A	4.3	-16.8	○	○	○	97
実施例2	B	5.7	-18.0	○	○	○	96
実施例3	C	6.2	-20.4	○	○	○	95
比較例1	D	-	-14.6	×	×	×	96
比較例2	E	-	-19.2	○	×	×	95
比較例3	F	7	-20.1	○	×	×	93
比較例4	G	0	-21.1	○	○	×	72

## (発明の効果)

以上述べたように、本発明の静電潜像現像用トナーは、球形トナー粒子表面に、該トナーの平均粒径に対して1/100～1/10の平均粒径を有する無機ないしは有機微粒子を局所的に付着および／または固着していること特徴とするものであり、表面に適度な凹凸を有することから、小粒径化を図っても良好なクリーニング性が得られるものであり、またクリーニングブレードによって感光体表面上へと圧接される部位は主に球形トナー粒子自体の表面であり微粒子によって接触することは少ないために、装置の耐久性に対する悪影響もなく、また定着強度の低下も見られないものであり、電子写真プロセスにおける高画質化、高速化、高信頼性などの要求に充分対応できるものである。

特許出願人

ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士

八 田 幹 雄

(他1名)

特開平4-177361

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成11年(1999)6月18日

【公開番号】特開平4-177361  
【公開日】平成4年(1992)6月24日  
【年通号数】公開特許公報4-1774  
【出願番号】特願平2-304053  
【国際特許分類第6版】

G03G 9/08  
9/087

【F I】

G03G 9/08 372  
374  
381

手 続 補 正 書

平成9年10月24日

特許庁長官 宛 発 明 者 殿

1. 事件の表示

平成 2年 特許願 第304,053号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪西暦ビル  
名 称 ミノルタ株式会社

3. 代理人

住 所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町  
氏 名 (7234) 弁護士 八 田 幹 雄  
電 話 03-3230-4766 番



カ 式 登

4. 補正対象書類名

(1) 明細書

5. 補正対象項目名

(1) 特許請求の範囲

6. 補正の内容

特許請求の範囲を、別紙のとおり補正する。

特許請求の範囲の補正

(1) 球形トナー粒子表面に、該トナーの平均粒径に対して1/100~1/10の平均粒径を有する無機ないしは有機微粒子を局所的に付着および/または固着していることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(2) 前記微粒子の添加量がトナー粒子100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナー。

(3) 前記微粒子がトナー粒子表面に固着しており、その平均固着密度の50%以下の固着密度である領域がトナー粒子表面全体の20%以上存在することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の静電潜像現像用トナー。